

# BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



## Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

**Aktenzeichen:** 103 19 300.6  
**Anmeldetag:** 29. April 2003  
**Anmelder/Inhaber:** Wacker-Chemie GmbH,  
München/DE  
**Bezeichnung:** Verfahren zur Herstellung eines Formkörpers  
aus Kieselglas  
**IPC:** C 03 B, C 25 D, C 03 C

**Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.**

München, den 09. Januar 2004  
**Deutsches Patent- und Markenamt**  
**Der Präsident**  
Im Auftrag

A handwritten signature in black ink, appearing to read "Höß", is placed below the typed name "Der Präsident".

Höß

## **Verfahren zur Herstellung eines Formkörpers aus Kieselglas**

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur endmaß- und endkontur-haltigen Herstellung eines amorphen  $\text{SiO}_2$ -Formkörpers sehr hoher Reinheit mit Hilfe einer elektrophoretischen Abscheidung von amorphen  $\text{SiO}_2$ -Partikeln aus wässrigen Suspensionen an einer porösen, elektrisch nicht leitenden Membran.

Aus amorphen, porösen  $\text{SiO}_2$ -Formkörpern können mittels Sinterung und/oder Schmelzen hochreine, teilweise oder vollständig dichte  $\text{SiO}_2$ -Formkörper hergestellt werden, die z.B. Verwendung finden in Form von Tiegeln für das Ziehen von Siliziumeinkristallen oder als Vorform (preform) für Glasfasern oder Lichtleitfasern dienen. Darüber hinaus können auf diesem Wege auch Quarzgüter aller Art hergestellt werden. Amorphe  $\text{SiO}_2$ -Formkörper hoher Porosität werden darüber hinaus auf vielen technischen Gebieten benutzt. Als Beispiele seien Filtermaterialien, Wärmedämmmaterialien oder Hitzeschilder genannt.

Unabhängig von der Verwendung der Formkörper bestehen drei grundlegende Anforderungen an das Herstellungsverfahren für einen solchen Formkörper. Zum einen soll der Formkörper möglichst endmaß- und endkonturnah gefertigt werden, zum anderen ist eine möglichst hohe Dichte des ungesinterten Formkörpers bei gleichzeitig ausgezeichneter Homogenität wünschenswert. Dadurch können die Sintertemperaturen abgesenkt werden, was zur Folge hat, dass zum einen die Prozesskosten signifikant verringert werden, und zum anderen die Kristallisationsneigung bei der Sinterung des  $\text{SiO}_2$ -Formkörpers deutlich verringert wird. Schließlich muss der Formkörper eine ausreichende Festigkeit besitzen, damit ein industrieller Einsatz oder eine Weiterverarbeitung möglich ist.

Verfahren zur Herstellung von Formkörpern aus  $\text{SiO}_2$  gliedern sich in Trocken- und nasschemische Verfahren. Bei den Trocken- oder Pressmethoden müssen im allgemeinen Bindemittel zugegeben werden, um ausreichend hohe Dichten zu erzielen und eine hinreichende Festigkeit der Grünkörper nach der Formgebung zu gewährleisten. Diese müssen in einem anschließenden Schritt wieder entfernt werden, was technisch aufwendig und darüber hinaus teuer ist. Daneben besteht die Gefahr, Verunreinigungen in den Formkörper einzubringen, was dann die Verwendung des Formkörpers z. B. zum Ziehen von Siliziumeinkristallen, für Lichtleitfasern oder andere optische Anwendungen ausschließt.

Der bevorzugte Weg zur Darstellung von porösen  $\text{SiO}_2$ -Formkörpern ist daher der nasschemische Weg. Ein aus der Literatur bekanntes Verfahren ist der Sol-Gel-Prozess. Dabei geht man im Allgemeinen von in Lösemitteln gelösten siliziumhaltigen Monomeren aus (Sol), die mittels Hydrolyse und Polykondensation ein nanoporöses dreidimensionales  $\text{SiO}_2$  Netzwerk (Gel) bilden. Durch Trocknung wird dann der poröse Formkörper erhalten. Nachteilig sind dabei die teuren Ausgangssubstanzen. Zudem werden dabei nur Gele mit einem Feststoffgehalt von etwa 10-20 Gew.-% erhalten. Ein solcher Formkörper weist nur eine sehr geringe Festigkeit und bei der anschließenden Sinterung einen sehr starken Schrumpf auf. Dies macht eine endmaß- und endkonturnahe Formgebung unmöglich.

Ein Verfahren um  $\text{SiO}_2$ -Formkörper mit einer geringeren Porosität zu erhalten, ist in EP 318100 beschrieben. Dabei wird eine Dispersion aus hochdisperser Kieselsäure („fumed Silica“) in Wasser hergestellt. Zur Formgebung wird dabei die Thixotropie der Suspension ausgenutzt. Dabei erhält man Feststoffgehalte von bis zu 60 Gew.-%. Der resultierende Schrumpf von 40Vol.% macht eine endmaß- und endkonturnahe Formgebung äußerst schwierig.

• In EP 0220774 wird ein Verfahren offenbart, bei dem mittels Schleuderguss, unter Ausnutzung von Zentrifugalkräften, rotationssymmetrische  $\text{SiO}_2$ -Formkörper aus einer Dispersion aus hochdisperser Kieselsäure hergestellt werden. Die Anwendung des 5 Verfahrens ist auf rotationssymmetrische Formkörper beschränkt. EP 653381 und DE-OS 2218766 offenbaren ein Schlickergussverfahren, bei dem eine Dispersion aus Quarzglasteilchen mit einer Partikelgröße von 0,45 bis 70  $\mu\text{m}$  in Wasser hergestellt wird. Der erreichbare Feststoffanteil der Dispersion liegt zwischen 10 78 und 79 Gew.-%. Die Dispersion wird anschließend in einer porösen Form durch Wasserentzug verfestigt und nach Entformung getrocknet. Durch dieses Verfahren sind zwar Formkörper mit recht hohen Feststoffgehalten herstellbar, die eine endmaßnahe Fertigung ermöglichen, jedoch ist das Verfahren aufgrund des 15 diffusionsabhängigen Wasserentzuges sehr zeitintensiv und nur für dünnwandige Formteile anwendbar.

In EP0196717B1 wird ein Druckgussverfahren offenbart, bei dem aus einer wässrigen Dispersion von hochdisperser Kieselsäure mittels Überdruck in einer porösen Form  $\text{SiO}_2$ -Formkörper hergestellt werden. Zur Kontrolle der rheologischen Eigenschaften und um eine ausreichende Festigkeit des Formkörpers nach der Formgebung zu erreichen, müssen jedoch ionogene Zusätze zugegeben werden. Die damit verbundene Verunreinigung des Grünkörpers schließt wiederum die Verwendung z. B. als Ziehtiegel für Siliziumeinkristalle, Lichtleitfasern oder optischen Bauelementen aus. Ferner sind die erreichbaren Dichten der Formkörper mit ca. 50 % zu gering für eine endmaßnahe Formgebung.

Zum Erzielen sehr hoher Gründichten bietet sich die Formgebung von Dispersionen mit extrem hohem Füllgrad, wie in DE19943103A1 beschrieben, an. Dies führt jedoch in der Praxis zu großen Problemen, da die dispergierten  $\text{SiO}_2$ -Partikel einen stark thixotropen Effekt verursachen, der beim Verarbeiten große Schwierigkeiten bereitet.

Ein nasschemisches Formgebungsverfahren, bei dem auch aus Suspensionen mit geringeren Füllgraden sehr hohe Dichten erzielt werden können ist die elektrophoretische Abscheidung. Unter einer elektrophoretischen Abscheidung versteht man die Bewegung und Koagulation von elektrisch oberflächengeladenen dielektrischen Teilchen in einem Dispergiermedium unter einem anliegenden, statischen elektrischen Gleichfeld. Auf Grund der Oberflächenladung der Partikel bezüglich des sie umgebenden Mediums bewegen sich diese entgegengesetzt zu einer anliegenden Potenzialdifferenz durch das Dispergiermedium. An einer zur Oberflächenladung der Teilchen entgegengesetzt geladenen elektrisch leitfähigen Elektrode (Anode oder Kathode) können diese Teilchen abgeschieden werden und so stabile Formkörper erhalten werden.

Vorzugsweise wird dabei mit organischen Dispergiermedien gearbeitet, die jedoch aufwendige Schutzmaßnahmen mit sich bringen, damit toxische Beiprodukte, die bei der Formgebung und anschließender Temperaturbehandlung entstehen können, abgeleitet werden. Darüber hinaus ist die Entsorgung der organischen Dispergiermittel ökologisch bedenklich.

Bei der elektrophoretischen Abscheidung aus Dispersionen in Wasser, wie z. B. in EP0104903 beschrieben, treten andere Probleme auf. So wird oberhalb einer elektrischen Gleichspannung von etwa 1,5 V das Wasser elektrolytisch zersetzt. Auf Grund der Potenzialdifferenz zwischen Anode (+) und Kathode (-) kommt es zu einer Wanderung der Wasserstoff- ( $H^+$ ) und Hydroxyl-Ionen ( $OH^-$ ) zu den jeweils entgegengesetzt geladenen Elektroden. Dort rekombinieren die Ionen und es entsteht gasförmiger Wasserstoff bzw. Sauerstoff, der zum Teil als Gaseinschluß in den Formkörpern zu großen unregelmäßigen Fehlstellen führt. Eine Verwen-

• dung solcher Formkörper in technischem Maßstab ist deshalb nicht möglich.

In US 0152768A1 wird ein Verfahren zur Herstellung von insbesondere tassenförmigen Formkörpern aus hochreinem Kieselglas mittels elektrophoretischer Abscheidung beschrieben. Dabei werden negativ geladene  $\text{SiO}_2$ -Partikel aus wässrigen Suspensionen mit mindestens 80 Gewichtsprozent Feststoffgehalt auf einer elektrisch leitfähigen, positiv geladenen Elektrode (Anode) abgeschieden.

Eine Maßnahme, durch die ein Gasblaseneinschluss in den abgeschiedenen Formkörper durch die Rekombination von Hydroxyl-Ionen an der Anode verhindert werden kann, wird nicht offenbart. Ferner müssen die  $\text{SiO}_2$ -Teilchen innerhalb der Suspension eine negative Oberflächenladung besitzen, um eine Abscheidung an der Anode (positive Ladung) zu bewirken. Dies wird durch Additive, die den pH-Wert zwischen 6 und 9 einstellen, erreicht. Die Additive und der direkte Kontakt des abgeschiedenen Formkörpers mit der Graphitanode führt zu Verunreinigungen in den Formkörpern, die eine Verwendung der Formkörper als Vorformen für Lichtleitfasern und anderen optischen Bauelementen oder als Tiegel zum Ziehen von Silizium-Einkristallen ausschließt.

Ein Verfahren, bei dem das Problem der Gasblasenentwicklung berücksichtigt wird ist in US 5194129 beschrieben. Die Abscheidung findet an einer Palladiumelektrode statt, die in der Lage ist, Wasserstoff aufzunehmen und zu speichern. Damit werden Gasblasen und Fehlstellen vermieden. Allerdings ist dieses Verfahren durch die begrenzte Aufnahmefähigkeit von Wasserstoff des Palladiums limitiert, so dass nur dünnwandige Formkörper hergestellt werden können. Darüber hinaus führt der Kontakt der Formkörper mit der Palladiumelektrode wieder zu Verunreinigungen.

US 3882010 offenbart ein Verfahren zur Herstellung von Gießtiegeln mittels elektrophoretischer Abscheidung aus Suspensionen, die refraktäre keramische Partikel enthalten. Das Problem der 5 Gasblasenbildung durch Rekombination von Ionen an der Abscheideelektrode soll dabei erfindungsgemäß insofern berücksichtigt werden, indem auf eine Wachs-Form zunächst eine elektrisch leitfähige Schicht aus refraktären Partikeln und Graphit (im Verhältnis 10:1) aufgebracht wird, auf die im Anschluss elektrophoretisch abgeschieden wird. Auf Basis welchen Mechanismus dadurch eine Einlagerung von Gasblasen in den Formkörper 10 verhindert werden soll, geht aus der Offenlegung nicht hervor. Darüber hinaus ist das Verfahren sehr kompliziert und auf bestimmte Systeme beschränkt. Eine Herstellung hochreiner 15  $\text{SiO}_2$ -Formkörper ist auf diesem Wege nicht möglich.

In EP0200242 und EP 0446999B1 wird ein Verfahren beschrieben, bei dem ein Glas-Formkörper durch elektrophoretische Abscheidung an einer porösen Membran und anschließender Reinigung und 20 Sinterung hergestellt wird. Die Reinigung des porösen Glas-Formkörpers, die auf Grund der Verunreinigung durch zugeführte Additive durchgeführt werden muss, bedeutet dabei einen zusätzlichen Prozessschritt, der mit hohem zeitlichem Aufwand verbunden und daher sehr kostenintensiv ist. Die verwendeten 25 Membranen sind dadurch gekennzeichnet, dass ihre Porengröße kleiner als die mittlere Porengröße der abzuscheidenden Partikel ist. Bei Verwendung von nanoskaligen Partikeln als Ausgangsmaterial müssen daher die Poren der eingesetzten Membranen ebenfalls nanoskalig sein, was die Palette der Membranmaterialien erheblich einschränkt. So können dem Fachmann bekannte poröse Kunststoffformen, wie sie zum Druckguss, Schlickerguss oder 30 Kapillarguss eingesetzt werden, nicht verwendet werden, da deren mittlere Porengrößen im Bereich von mehreren hundert Na-

• nometern bis zu 100 Mikrometern liegen. Da momentan keine formstabilen Membranmaterialien bekannt sind, die zum einen eine Porengröße kleiner als 50 Nanometer aufweisen, und durch die zum anderen keine Verunreinigungen in den Kieselglas-Formkörper

5 eingebracht werden, wie es z. B. durch poröse Gips- oder Tonformen der Fall ist, können über dieses Verfahren keine dreidimensional geformten Formkörper aus hochreinem Kieselglas hergestellt werden.

10 Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, ein Verfahren bereitzustellen, mit Hilfe dessen ein homogener  $\text{SiO}_2$ -Formkörper hergestellt werden kann.

Diese Aufgabe wird dadurch gelöst, dass amorphe  $\text{SiO}_2$ -Partikel

15 umfassend größere amorphe  $\text{SiO}_2$ -Partikel und kleinere amorphe  $\text{SiO}_2$ -Partikel aus einer wässrigen Dispersion an einer elektrisch nicht leitenden Membran, die in Form und Geometrie dem herzustellenden  $\text{SiO}_2$ -Formkörper entspricht elektrophoretisch abgeschieden werden, dadurch gekennzeichnet, dass die Membran

20 eine mittlere Porengröße hat, die größer ist als die mittlere Partikelgröße der kleineren amorphen  $\text{SiO}_2$ -Partikel.

Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht die Herstellung von endmaß- und endkonturnahen offenporigen Formkörpern.

25 Die elektrophoretische Abscheidung erfolgt in einer Vorrichtung, bei der eine elektrisch nicht leitfähige Membran, die eine mittlere Porengröße hat, die größer ist als die mittlere Partikelgröße der kleineren amorphen  $\text{SiO}_2$ -Partikel und die in

30 Form und Geometrie dem herzustellenden  $\text{SiO}_2$ -Formkörper entspricht, zwischen zwei elektrisch leitfähigen Elektroden, Anode (positive Ladung) und Kathode (negative Ladung), angebracht ist. Dabei besteht kein elektrischer Kontakt zwischen den E-

lektroden und der Membran. Eine Dispersion aus Wasser und amorphen  $\text{SiO}_2$ -Partikeln wird in den Raum zwischen Anode und Membran eingefüllt. In den Raum zwischen Membran und Kathode wird eine Ausgleichsflüssigkeit gefüllt. Die  $\text{SiO}_2$ -Partikel in der Dispersion werden durch Anlegen einer elektrischen Potentialdifferenz (Gleichspannung) zwischen Anode (positiv) und Kathode (negativ) vom Dispergiermedium (Wasser) getrennt und bewegen sich auf Grund der elektrophoretischen Triebkraft von der Anode weg auf die elektrisch nicht leitfähige Membran zu. An der Membran werden die  $\text{SiO}_2$ -Partikel abgeschieden und kompaktiert, so dass dort ein zunächst noch feuchter, offenporiger  $\text{SiO}_2$ -Formkörper gebildet wird. Dieser Formkörper wird anschließend von der Membran gelöst und getrocknet. In einer besonderen Ausführung wird der Formkörper zunächst auf der Membran getrocknet und anschließend von der Membran gelöst oder zunächst getrocknet und dann von der Membran gelöst wird.

Vorzugsweise ist die elektrisch nicht leitfähige Membran durchlässig für Ionen, so dass während der elektrophoretischen Abscheidung eine Wanderung von Kationen und Anionen zur Kathode bzw. Anode durch die Membran möglich ist.

Aufgrund der räumlichen Trennung zwischen Abscheidung an der Membran und den beiden Elektroden, wird ein Einschluss von Gasblasen, die durch Rekombination der  $\text{H}^+$ - und  $\text{OH}^-$ -Ionen an den Elektroden entstehen können, vermieden.

Es wird vorzugsweise eine elektrisch nicht leitfähige Membran zur Abscheidung eingesetzt, die eine offene Porosität zwischen 5 und 60 Vol.%, bevorzugt zwischen 10 und 30 Vol.% besitzt. Die Porengröße der Membran ist größer, als die Größe der kleineren verwendeten  $\text{SiO}_2$ -Partikel. Bevorzugt wird eine Membran mit einer Porengröße größer 100 Nanometern und 100 Mikrometern, be-

- besonders bevorzugt zwischen größer 100 Nanometern und 50 Mikrometern, ganz besonders bevorzugt zwischen größer 100 Nanometern und 30 Mikrometern verwendet.
- 5 Die Membran ist elektrisch nicht leitfähig und weist auch keine halbleitenden Eigenschaften auf. Bevorzugt besitzt sie einen spezifischen elektrischen Widerstand größer als  $10^8 \Omega \cdot \text{m}$ , besonders bevorzugt größer als  $10^{10} \Omega \cdot \text{m}$ .
- 10 Die Membran ist mit Wasser benetzbar. Der Kontaktwinkel zwischen Membran und Wasser ist dementsprechend kleiner als  $90^\circ$ , bevorzugt kleiner als  $80^\circ$ . Dadurch wird die Membran vollständig durch Wasser benetzt, wodurch sich bei der elektrophoretischen Abscheidung ein stetiger Verlauf des elektrischen Feldes zwischen Anode und Kathode, durch die Membran, ergibt.
- 15

Als Material für die Membran eignet sich jeder dem Fachmann bekannte Kunststoff, der chemisch beständig ist und keine freien, insbesondere keine metallischen, Rückstände enthält. Bevorzugt geeignet sind Kunststoffe, die auch im kommerziellen Druckschlickerguss verwendet werden. Besonders bevorzugt sind Polymethacrylate und Polymethylmethacrylate.

- 20
- 25 Die Dicke der Membran richtet sich nach der Form des herzustellenden Formkörpers. Die Dicke der Membran ist vorzugsweise so zu wählen, dass diese Form durch die Membran formgenau herstellbar ist und zudem während der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens formstabil ist. Sie sollte vorzugsweise nicht dicker sein als es nötig ist um vorgenannte Kriterien zu erfüllen, da andernfalls das elektrische Feld während der erfindungsgemäßen Elektrophorese unnötig geschwächt würde, was die elektrophoretische Abscheidung negativ beeinflusst.
- 30

- Als Elektroden werden elektrisch leitfähige und chemisch beständige Materialien verwendet. Ferner sind auch Materialien einsetzbar, die mit elektrisch leitfähigen, chemisch beständigen Material beschichtet sind. Die Elektroden können massiv oder auch netzförmig eingesetzt werden.

Bevorzugtes Elektrodenmaterial sind elektrisch leitfähige Kunststoffe, Graphit, Wolfram, Tantal oder Edelmetalle. Besonders bevorzugt sind Wolfram, Tantal oder Platin. Darüber hinaus können die Elektroden aber auch aus Legierungen bestehen und/oder mit oben genannten Materialien beschichtet sein. Durch eine solche Wahl des Elektrodenwerkstoffes wird eine Kontamination der abgeschiedenen Formkörper durch Fremdatome, insbesondere durch Metallatome von den Elektroden, verhindert.

15

Als Dispersionsmittel wird vorzugsweise Wasser verwendet. Besonders bevorzugt wird hochreines Wasser verwendet, das einen Widerstand von  $\geq 18$  MegaOhm\*cm aufweist.

20

Als amorphe  $\text{SiO}_2$ -Partikel werden vorzugsweise  $\text{SiO}_2$ -Partikel mit einer möglichst runden und kompakten Morphologie verwendet. Die spezifische Dichte der  $\text{SiO}_2$ -Partikel sollte bevorzugt zwischen 1,0 und 2,2 g/cm<sup>3</sup> liegen. Besonders bevorzugt haben die Partikel eine spezifische Dichte zwischen 1,8 und 2,2 g/cm<sup>3</sup>. Insbesondere bevorzugt haben die Partikel eine spezifische Dichte zwischen 2,0 und 2,2 g/cm<sup>3</sup>. Bevorzugt sind ferner  $\text{SiO}_2$ -Partikel mit  $\leq 3$  OH-Gruppen pro nm<sup>2</sup> auf ihrer äußeren Oberfläche, besonders bevorzugt  $\leq 2$  OH-Gruppen pro nm<sup>2</sup>, und ganz besonders bevorzugt  $\leq 1$  OH-Gruppen pro nm<sup>2</sup>.

30

Die amorphen  $\text{SiO}_2$ -Partikel sollten vorzugsweise einen kristallinen Anteil von höchstens 1% aufweisen. Vorzugsweise sollten sie ferner eine möglichst geringe Wechselwirkung mit dem Dispersionsmittel zeigen.

Die amorphen  $\text{SiO}_2$ -Partikel liegen immer in mindestens zwei unterschiedlichen mittleren Partikelgrößen vor. Die größeren amorphen  $\text{SiO}_2$ -Partikel sollten eine Korngrößenverteilung mit einem D50-Wert zwischen 1-200  $\mu\text{m}$ , bevorzugt zwischen 1-100  $\mu\text{m}$ , besonders bevorzugt zwischen 10-50  $\mu\text{m}$  und ganz besonders bevorzugt zwischen 10-30  $\mu\text{m}$  aufweisen.

Ferner ist eine möglichst enge Partikelverteilung von Vorteil.  
10 Bevorzugt sind amorphe  $\text{SiO}_2$ -Partikel mit einer BET-Oberfläche von 0,001  $\text{m}^2/\text{g}$  - 50  $\text{m}^2/\text{g}$ , besonders bevorzugt von 0,001  $\text{m}^2/\text{g}$  - 5  $\text{m}^2/\text{g}$ , ganz besonders bevorzugt von 0,01  $\text{m}^2/\text{g}$  - 0,5  $\text{m}^2/\text{g}$ .

Diese Eigenschaften haben amorphe  $\text{SiO}_2$ -Partikel unterschiedlicher Herkunft, wie z.B. nachgesinterte Kieselsäure (Fused Silica) sowie jede Art von amorphem gesinterten oder kompaktiertem  $\text{SiO}_2$ . Sie sind daher vorzugsweise zur Herstellung der erfundungsgemäßen Dispersion geeignet.

20 Entsprechendes Material lässt sich in an sich bekannter Art und Weise in der Knallgasflamme herstellen. Es ist auch käuflich erhältlich, z.B. unter der Bezeichnung Exelica® bei Tokoyama, Japan.

25 Wenn obige Kriterien erfüllt werden, können auch Partikel anderer Herkunft verwendet werden, wie z.B. Naturquarz, Quarzglas- sand, glasige Kieselsäure, zermahlene Quarzgläser bzw. gemahlener Quarzglasabfall sowie chemisch hergestelltes Kieselglas, wie z.B. gefällte Kieselsäure, hochdisperse Kieselsäure (Fumed Silica, hergestellt mittels Flammenpyrolyse), Xerogele, oder Aerogele.

Bei den amorphen  $\text{SiO}_2$ -Partikeln handelt es sich bevorzugt um gefällte Kieselsäuren, hochdisperse Kieselsäuren, Fused Silica oder kompaktierte  $\text{SiO}_2$ -Partikel, besonders bevorzugt um hoch-

disperse Kieselsäure oder Fused Silica, ganz besonders bevorzugt um Fused Silica. Mischungen der genannten unterschiedlichen  $\text{SiO}_2$ -Partikel sind ebenfalls möglich und bevorzugt.

5 Bei den kleinen amorphen  $\text{SiO}_2$ -Partikeln handelt es sich z.B. um Fused oder Fumed Silica mit einer Korngröße von 1-100 nm, bevorzugt 10 bis 50 nm.

10 Diese  $\text{SiO}_2$ -Partikel weisen vorzugsweise eine spezifische Oberfläche (BET) von 10 bis 400  $\text{m}^2/\text{g}$  auf, besonders bevorzugt von 50 bis 400  $\text{m}^2/\text{g}$ . Diese Eigenschaften besitzen bevorzugt amorphe hochdisperse Kieselsäuren (Fumed Silica, hergestellt über Flammpyrolyse). Sie sind erhältlich z.B. unter der Bezeichnung HDK (Wacker-Chemie), Cabo-Sil (Cabot Corp.) oder Aerosil (Degussa). Diese nanoskaligen  $\text{SiO}_2$ -Partikel fungieren als eine Art anorganischer Binder zwischen den wesentlich größeren  $\text{SiO}_2$ -Partikeln, nicht aber als Füllmaterial um einen höheren Füllgrad zu erreichen. Solche  $\text{SiO}_2$ -Partikel besitzen in der Dispersion bevorzugt eine bimodale Partikelgrößenverteilung.

20 Von der Gesamtmenge der amorphen  $\text{SiO}_2$ -Partikel liegen die kleineren amorphen  $\text{SiO}_2$ -Partikel vorzugsweise in einer Menge von 0,1 bis 50 Gew.%, besonders bevorzugt in einer Menge von 1 bis 30 Gew.%, ganz besonders bevorzugt in einer Menge von 1 bis 10 Gew.% vor, den Rest auf 100 Gew.% bilden die größeren amorphen  $\text{SiO}_2$ -Partikel.

30 In einer besonderen Ausführungsform liegen die amorphen  $\text{SiO}_2$ -Partikel in hochreiner Form vor, d.h. mit einem Fremdatomanteil insbesondere an Metallen von  $\leq 300$  ppmw (parts per million per weight), bevorzugt  $\leq 100$  ppmw, besonders bevorzugt  $\leq 10$  ppmw und ganz besonders bevorzugt  $\leq 1$  ppmw.

35 Da die Geschwindigkeit der Bewegung elektrisch oberflächengeladener Teilchen auf Grund der Elektrophorese als Triebkraft

nicht durch die Teilchengröße beeinflusst wird, können auch Dispersionen aus Wasser und SiO<sub>2</sub>-Partikeln mit nicht monomodaler Teilchengrößenverteilung vollkommen gleichmäßig zu einem sehr homogenen offenporigen Formkörper abgeschieden werden, ohne dass es zu einer Auftrennung der Teilchen nach ihrer Größe kommt. Eine solche Auftrennung wird dagegen bei anderen nass-chemischen Verfahren beobachtet.

Die SiO<sub>2</sub>-Partikel werden in Wasser in an sich bekannter Weise dispergiert. Dazu können alle dem Fachmann bekannten Methoden verwendet werden. Der Füllgrad der Dispersionen liegt zwischen 10 und 80 Gew.%, bevorzugt zwischen 30 und 70 Gew.% und besonders bevorzugt zwischen 50 und 70 Gew.%. Auf Grund der vergleichsweise geringen Füllgrade lassen sich die amorphen SiO<sub>2</sub>-Teilchen gut dispergieren, die Thixotropie spielt eine nur untergeordnete Rolle und die Dispersionen sind gut verarbeitbar. Darüber hinaus lassen sich die rheologischen Eigenschaften reproduzierbar einstellen und exakt kontrollieren. Die Viskosität der Dispersion liegt vorzugsweise zwischen 1 und 1000 mPa·s, bevorzugt zwischen 1 und 100 mPa·s.

Der pH-Wert der Dispersionen liegt zwischen 3 und 9, vorzugsweise zwischen 3 und 7, besonders bevorzugt zwischen 3 und 5. Die spezifische elektrische Leitfähigkeit liegt zwischen 0,1 und 10.000 µS/cm, bevorzugt zwischen 1 und 100 µS/cm. Die Zeta-Potenziale liegen vorzugsweise zwischen -10 und -80 mV.

In einer besonderen Ausführung werden der Dispersion mineralische Basen zugefügt, vorzugsweise leicht flüchtige Substanzen ohne verunreinigende metallische Bestandteile, insbesondere Ammoniumverbindungen, wie Tetramethylammoniumhydroxid (TMAH) oder Ammoniak, oder deren Mischungen.

- Dadurch wird ein pH-Wert zwischen 9 und 13, bevorzugt zwischen 10 und 12 eingestellt. Ebenso wird ein Zeta-Potenziale zwischen -10 und -70 mV, bevorzugt zwischen -30 und -70 mV eingestellt.
- 5 Als Ausgleichsflüssigkeit zwischen Membran und Anode wird Wasser verwendet. Vorzugsweise wird hochreines Wasser verwendet, das einen Widerstand von  $\geq 18$  MegaOhm\*cm aufweist.

In einer besonderen Ausführungsform werden der Ausgleichsflüssigkeit mineralische oder organische Säuren, wie HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Kieselsäure, Essigsäure oder Ameisensäure, oder Basen, insbesondere Ammoniumverbindungen, wie Tetramethylammoniumhydroxid (TMAH) oder NH<sub>3</sub>, oder auch deren Mischungen zugesetzt. Darüber hinaus können auch ionogene Zusatzstoffe zugegeben werden. Besonders bevorzugt sind leicht flüchtige Substanzen, die bei Dissoziation keine metallischen Ionen bilden. Dadurch liegt die spezifische elektrische Leitfähigkeit der Ausgleichsflüssigkeit vorzugsweise zwischen 0,1 und 100.000  $\mu$ S/cm, besonders bevorzugt zwischen 0,1 und 10.000  $\mu$ S/cm.

20 Zwischen den Elektroden, Anode (positive Ladung) und Kathode (negative Ladung) wird eine elektrische Gleichspannung zwischen 5 und 500 V, bevorzugt zwischen 30 und 300 V angelegt. Die elektrische Feldstärke liegt zwischen 1 und 100 V/cm, bevorzugt zwischen 5 und 50 V/cm.

Die Dauer der Abscheidung hängt wesentlich von der gewünschten Scherbenstärke ab. Prinzipiell ist jede beliebige Scherbenstärke zu realisieren. Bevorzugt werden Scherbenstärken zwischen 1 und 50 mm, besonders bevorzugt zwischen 5 und 30mm und ganz besonders bevorzugt zwischen 5 und 20mm abgeschieden. Die Abscheideraten liegen zwischen 0,1 und 2mm pro Minute, bevorzugt zwischen 0,5 und 2 mm pro Minute.

Der so abgeschiedene offenporige Formkörper kann mit dem Fachmann bekannten Methoden von der Membran gelöst werden. Bevorzugt wird der abgeschiedene Formkörper durch Druckluft von der Membran gelöst, die von der dem Formkörper abgewandten Seite der Membran durch die Poren der Membran geblasen wird. In ähnlicher Weise kann der Formkörper mittels Wasser gelöst werden.

In einer speziellen Ausführung wird der Formkörper dadurch von der Membran gelöst, dass die Membran mit dem darauf abgeschiedenen Formkörper zwischen den Elektroden verbleibt, der gesamte Raum zwischen den Elektroden und dem Formkörper bzw. der Membran mit Wasser, vorzugsweise hochreinem Wasser, aufgefüllt und eine elektrische Gleichspannung zwischen den beiden Elektroden angelegt wird, wobei das Vorzeichen der elektrischen Gleichspannung umgekehrt dem Vorzeichen der Gleichspannung, die zur elektrophoretischen Abscheidung angelegt wurde, ist. Auf Grund einer elektroosmotischen Strömung, bildet sich an der Grenzschicht zwischen Formkörper und Membran eine Wasserschicht und der Formkörper wird von der Membran abgelöst.

Anschließend erfolgt das Trocknen des erhaltenen offenporigen Formkörpers. Das Trocknen erfolgt mittels dem Fachmann bekannter Methoden wie z.B. Vakuumtrocknung, Trocknung mittels heißer Gase wie z.B. Stickstoff oder Luft, Kontakttrocknung oder Mikrowellentrocknung. Auch eine Kombination der einzelnen Trocknungsmethoden ist möglich. Bevorzugt ist eine Trocknung mittels Mikrowellen.

Das Trocknen erfolgt vorzugsweise bei Temperaturen im Formkörper zwischen 25°C und dem Siedepunkt des Dispergiermittels Wasser in den Poren des Formkörpers. Die Trockenzeiten sind abhängig vom zu trocknendem Volumen des Formkörpers, der maximalen Schichtdicke, und der Porenstruktur des Formkörpers.

Beim Trocknen des Formkörpers tritt ein geringer Schrumpf auf. Der Schrumpf ist abhängig vom Füllgrad des feuchten Formkörpers. Bei einem Füllgrad von 80 Gew.% ist der Volumenschrumpf  $\leq$  5 2,5% und der lineare Schrumpf  $\leq$  0,8%. Bei höherem Füllgrad ist der Schrumpf geringer.

In einer besonderen Ausführungsform, bei der in allen Schritten mit hochreinen Materialien gearbeitet wird, weist der Formkörper 10 einen Fremdatomanteil insbesondere an Metallen von  $\leq$  300 ppmw, bevorzugt  $\leq$  100 ppmw, besonders bevorzugt  $\leq$  10 ppmw und ganz besonders bevorzugt  $\leq$  1 ppmw auf.

Bei dem auf diese Weise erhältlichen Formkörper handelt es sich 15 um einen amorphen, offenporigen, endkonturnahen  $\text{SiO}_2$ -Formkörper beliebiger Dimension und Gestalt.

Die Formkörper sind dadurch gekennzeichnet, dass sie zu mindestens 64 Vol.%, bevorzugt zu mindestens 70 Vol.% aus  $\text{SiO}_2$ -20 Partikeln bestehen und ein Porenvolumen (bestimmt mittels Quecksilberporosimetrie) von 1 ml/g bis 0,01 ml/g vorzugsweise 0,8 ml/g bis 0,1 ml/g besonders bevorzugt von 0,4 ml/g bis 0,1 ml/g haben

und Poren mit einem Porendurchmesser von 1 bis 10  $\mu\text{m}$  vorzugsweise 25 3 bis 6  $\mu\text{m}$  besitzen, die bis 1000°C sinterstabil sind oder Poren mit einer bimodalen Porendurchmesserverteilung haben, wobei ein Maximum der Porendurchmesser im Bereich von 0,01 bis 0,05  $\mu\text{m}$  vorzugsweise 0,018 bis 0,0022  $\mu\text{m}$  liegt und ein zweites Maximum der Porendurchmesser im Bereich von 1 bis 5  $\mu\text{m}$  vorzugsweise 30 1,8 bis 2,2  $\mu\text{m}$  liegt.

Erfindungsgemäße Formkörper können ferner eine monomodale Porendurchmesserverteilung haben wobei der Porendurchmesser im Bereich von 2,2 bis 5,5  $\mu\text{m}$  vorzugsweise 3,5 bis 4,5  $\mu\text{m}$  liegt 35 und die innere Oberfläche des Formkörpers 100  $\text{m}^2/\text{g}$  bis 0,1  $\text{m}^2/\text{g}$

vorzugsweise  $50 \text{ m}^2/\text{g}$  bis  $0,1 \text{ m}^2/\text{g}$  beträgt. Ein solcher Formkörper entsteht, wenn ein Formkörper Poren mit einer wie vorgenannten bimodalen Porendurchmesserverteilung auf  $1000^\circ\text{C}$  erhitzt wird.

5

Vorzugsweise sind die erfindungsgemäßen Formkörper bis  $1000^\circ\text{C}$  bezüglich ihres Volumens sinterstabil.

Die Verwendung von geringen Mengen (in etwa 1 bis 4 Gew.%) an Partikeln im Nanometerbereich zur Herstellung einer erfindungsgemäßen Dispersion lassen sich durch das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung eines Formkörpers aus der Dispersion Formkörper mit monomodaler Porenverteilung in einem Größenbereich von 1 bis  $10 \mu\text{m}$  vorzugsweise 3 bis  $6 \mu\text{m}$  herstellen, wobei der Einsatz größerer Partikel in der Dispersion größere Poren im Formkörper bewirkt und eine enge Partikelgrößenverteilung in der Dispersion eine enge Porengrößenverteilung im Formkörper bewirkt.

Der Zusatz von größeren Mengen (in etwa 5 bis 50 Gew.%) an Partikeln im Nanometerbereich bewirkt eine bimodale Porengrößenverteilung im Formkörper, der neben den genannten Poren auch Poren im unteren Nanometerbereich enthält.

In allen Fällen ändert sich der Gesamtfüllgrad des Formkörpers nicht.

Die Dichte des erfindungsgemäßen Formkörpers liegt zwischen  $1,4 \text{ g/cm}^3$  und  $1,8 \text{ g/cm}^3$ .

30

Die beschriebenen Formkörper mit monomodaler Porenverteilung sind bis  $1000^\circ\text{C}$  für mindestens 24h sinterstabil. Ferner sind sie thermisch stabil und weisen einen sehr geringen thermischen Ausdehnungsfaktor auf.

35

Die beschriebenen Formkörper können aufgrund ihrer besonderen Eigenschaften vielfältig verwendet werden, z.B. als Filtermaterialien, Wärmedämmmaterialien, Hitzeschilder, Katalysatorträgermaterialien sowie als "preform" für Glasfasern, Lichtleitfasern, optischen Gläsern oder Quarzgüter aller Art dienen.

In einer weiteren speziellen Ausführungsform können die offenporigen Formkörper mit unterschiedlichsten Molekülen, Stoffen und Substanzen ganz oder teilweise versetzt werden. Bevorzugt sind Moleküle, Stoffe und Substanzen, die katalytisch aktiv sind. Dabei können alle dem Fachmann bekannten Methoden angewendet werden, wie sie z.B. in US 5655046 beschrieben sind.

In einer weiteren besonderen Ausführungsform können die Dispersions und/oder die offenporigen Formkörper mit Molekülen, Stoffen und Substanzen versetzt sein, die den jeweiligen Formkörpern zusätzliche Eigenschaften vermitteln.

In einer besonderen Ausführungsform wird die Dispersion und/oder der offenporige Formkörper ganz oder teilweise mit Verbindungen versetzt, die eine Cristobalitbildung fördern oder bewirken. Dabei können alle dem Fachmann bekannten Verbindungen verwendet werden, die eine Cristobalitbildung fördern und/oder bewirken, wie z.B. in DE 10156137 beschrieben. Bevorzugt sind hierbei BaOH und/oder Aluminumverbindungen.

Nach dem Sintern eines solchen Formkörpers erhält man insbesondere Tiegel zum Kristallziehen von Si-Einkristallen, die eine Cristobalitschicht innen und/oder außen besitzen oder ganz aus Cristobalit bestehen. Diese Tiegel eignen sich besonders zum Kristallziehen, da sie temperaturstabil sind und z. B. eine Siliziumschmelze weniger stark verunreinigen. Dadurch kann eine höhere Ausbeute beim Kristallziehen erreicht werden.

In einer speziellen Ausführungsform können die erhaltenen Formkörper noch einer Sinterung unterzogen werden. Dabei können alle dem Fachmann bekannten Methoden, wie z.B. Vakuumsintern, Zonensintern, Sintern im Lichtbogen, Sintern mittels Plasma oder 5 Laser, induktives Sintern oder Sintern in einer Gasatmosphäre bzw. Gasstrom verwendet werden.

Bevorzugt ist eine Sinterung im Vakuum oder einem Gasstrom, wie in EP-A-1210294 beschrieben.

10 Ferner können die Formkörper auch in speziellen Atmosphären wie z.B. He, SiF<sub>4</sub> gesintert werden, um eine Nachreinigung und/oder eine Anreicherung bestimmter Atome und Moleküle im Sintergut zu erreichen. Dabei können alle dem Fachmann bekannten Methoden, wie z.B. in US 4979971 beschrieben, verwendet werden. Ferner 15 können zur Nachreinigung auch Methoden verwendet werden, wie sie z.B. in EP 199787 beschrieben sind.

Bevorzugt ist auch eine Sinterung mittels Co<sub>2</sub> Laser, wie in den Anmeldungen DE 10158521 A und DE 10260320 A des gleichen Anmelders näher beschrieben. Auf diese Weise lässt sich ein 100% amorpher (kein Cristobalit), transparenter, gasundurchlässiger gesinterter Kieselglasformkörper mit einer Dichte von mindestens 2,15 g/cm<sup>3</sup>, vorzugsweise 2,2 g/cm<sup>3</sup> herstellen.

25 In einer besonderen Ausführungsform weist der gesinterte Kieselglasformkörper keine Gaseinschlüsse und vorzugsweise eine OH-Gruppen Konzentration von ≤ 1 ppm auf.

30 In einer besonderen Ausführungsform, bei der in allen Schritten mit hochreinen Materialien gearbeitet wird, weist der gesinterte Formkörper einen Fremdatomanteil insbesondere an Metallen von ≤ 300 ppmw, bevorzugt ≤ 100 ppmw, besonders bevorzugt ≤ 10 ppmw und ganz besonders bevorzugt ≤ 1 ppmw auf.

Die so hergestellten Kieselglasformkörper eignen sich prinzipiell für alle Anwendungen, in denen Kieselglas verwendet wird. Bevorzugte Anwendungsfelder sind Quarzgüter aller Art, Glasfaser, Lichtleitfasern und optische Gläser.

5

Ein besonders bevorzugtes Anwendungsgebiet sind hochreine Kieselglastiegel für das Ziehen von Siliziumeinkristallen.

Fig. 1 zeigt die erfindungsgemäße Herstellung eines Tiegels wie 10 in Beispiel 1 beschrieben.



Fig. 2 zeigt die erfindungsgemäße Herstellung eines Tiegels wie in Beispiel 2 beschrieben.

15 Die folgenden Beispiele und Vergleichsbeispiele dienen der weiteren Erläuterung der Erfindung.

#### Beispiel 1

Ein 14" Tiegel wird mittels Elektrophorese an der Innenseite 20 einer Kunststoffmembran abgeschieden.

Die Anode(1) aus Aluminium (mit Platin beschichtet) ist mit der Anode der Spannungsquelle(7) verbunden. Die Kunststoffmembran(3) besteht aus Metamethylacrylat mit 40 µm großen Porenradien und einer offenen Porosität von 20 Vol.%. Die SiO<sub>2</sub> Dispersion (5) besteht aus 5 Gew.% Fumed Silica, 70 Gew.% Fused Silica und 25 Gew.% hochreinem Wasser. Sie befindet sich zwischen der Anode(1) und der Membran (3). Die Ausgleichsflüssigkeit (4) ist mit einem Elektrolyten TMAH auf einen Leitwert von 7000 µS/cm eingestellt und befindet sich zwischen der Membran und der Kathode (2). Die Kathode(2) aus Aluminium (mit Platin beschichtet) ist mit der Kathode der Spannungsquelle (7) verbunden.

Bei einer Felddichte von 15 V/cm wird aus der Dispersion an der 35 der Anode zugewandten Seite (Innenseite) der Membran in 5 min ein Tiegel mit einer Scherbenstärke von 10mm abgeschieden.

- Nachdem der Tiegel abgeschieden wurde, wird die Dispersion entfernt und durch Ausgleichsflüssigkeit ersetzt. Anschließend wird der Tiegel durch eine 20 sekündige Umkehr des el. Feldes von der Membran gelöst.

5

Beispiel 2:

Ein 14" Tiegel wird mittels Elektrophorese an der Außenseite einer Kunststoffmembran abgeschieden.

- 10 Die Kathode(1) aus Aluminium (mit Platin beschichtet) ist mit der Kathode der Spannungsquelle(7) verbunden. Die Kunststoffmembran(3) ist aus Metamethylacrylat mit 40  $\mu\text{m}$  großen Porenradien und einer offenen Porosität von 20 Vol.%. Die  $\text{SiO}_2$  Dispersion (5) besteht aus 5 Gew.% Fumed Silica, 70 Gew.% Fused Silica und 25 Gew.% hochreinem Wasser. Sie befindet sich zwischen der Anode(2) und der Membran (3).

Die Ausgleichsflüssigkeit (4) ist mit einem Elektrolyten TMAH auf einen Leitwert von 7000  $\mu\text{S}/\text{cm}$  eingestellt und befindet sich zwischen der Membran und der Kathode(1). Die Anode(2) aus Aluminium (mit Platin beschichtet) ist mit der Anode der Spannungsquelle (7) verbunden.

Bei einer Felddichte von 15 V/cm wird der Tiegel aus der Dispersion an der Außenseite der Membran in 5 min mit einer Scherbelastung von 10mm abgeschieden. Nachdem der Tiegel abgeschieden wurde, wird die Dispersion entfernt und durch Ausgleichsflüssigkeit ersetzt. Anschließend wird der Tiegel durch eine 20 sekündige Umkehr des el. Feldes von der Membran gelöst.

**Patentansprüche:**

1. Verfahren zur endmaß- und endkonturnahen Herstellung eines homogenen SiO<sub>2</sub>-Formkörpers, dadurch gekennzeichnet, dass amorphe SiO<sub>2</sub>-Partikel umfassend größere amorphe SiO<sub>2</sub>-Partikel und kleinere amorphe SiO<sub>2</sub>-Partikel aus einer wässrigen Dispersion an einer elektrisch nicht leitenden Membran, die in Form und Geometrie dem herzustellenden SiO<sub>2</sub>-Formkörper entspricht, elektrophoretisch abgeschieden werden, dadurch gekennzeichnet, dass die Membran eine mittlere Porengröße hat, die größer ist als die mittlere Partikelgröße der kleineren amorphen SiO<sub>2</sub>-Partikel.
- 15 2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es in einer Vorrichtung umfassend eine elektrisch nicht leitfähige Membran, die eine mittlere Porengröße hat, die größer ist als die mittlere Partikelgröße der kleineren amorphen SiO<sub>2</sub>-Partikel und die in Form und Geometrie dem herzustellenden SiO<sub>2</sub>-Formkörper entspricht, und zwischen zwei elektrisch leitfähigen Elektroden, einer Anode und einer Kathode, angebracht ist, wobei kein elektrischer Kontakt zwischen den Elektroden und der Membran besteht, durchgeführt wird, wobei eine Dispersion aus Wasser und amorphen SiO<sub>2</sub>-Partikeln in den Raum zwischen Anode und Membran eingefüllt wird und in den Raum zwischen Membran und Kathode eine Ausgleichsflüssigkeit gefüllt wird. Und die SiO<sub>2</sub>-Partikel in der Dispersion durch Anlegen einer elektrischen Potentialdifferenz (Gleichspannung) zwischen Anode (positiv) und Kathode (negativ) vom Dispergiermedium (Wasser) getrennt werden und sich auf Grund der elektrophoretischen Triebkraft von der Anode weg auf die elektrisch nicht leitfähige Membran zubewegen und an der Membran abgeschieden und kompaktviert wird, so dass dort ein feuchter, offenzporiger SiO<sub>2</sub>-Formkörper gebildet wird und die-

ser Formkörper anschließend von der Membran gelöst und getrocknet oder zunächst getrocknet und dann von der Membran gelöst wird.

- 5 3. Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die elektrisch nicht leitfähige Membran durchlässig für Ionen ist.
- 10 4. Verfahren gemäß Anspruch 1, 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, dass die elektrisch nicht leitfähige Membran eine offene Porosität zwischen 5 und 60 Vol.%, bevorzugt zwischen 10 und 30 Vol.% besitzt.
- 15 5. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Membran eine Porengröße zwischen größer 100 Nanometern und 100 Mikrometern, besonders bevorzugt zwischen größer 100 Nanometern und 50 Mikrometern, ganz besonders bevorzugt zwischen größer 100 Nanometern und 30 Mikrometern besitzt.
- 20 6. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Membran einen spezifischen elektrischen Widerstand größer als  $10^8 \Omega \cdot \text{m}$ , besonders bevorzugt größer als  $10^{10} \Omega \cdot \text{m}$  besitzt.
- 25 7. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Membran keine freien, insbesondere keine metallischen, Rückstände enthält.
- 30 8. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die  $\text{SiO}_2$ -Partikel in der Dispersion eine bimodale Partikelgrößenverteilung besitzen.
- 35 9. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass als Dispersionsmittel Wasser verwendet wird.

10. Offenporiger Formkörper, erhältlich nach einem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass er zu mindestens 64 Vol.%, bevorzugt zu mindestens 70 Vol.%, aus  $\text{SiO}_2$ -Partikeln besteht und ein Porenvolumen (bestimmt mittels Quecksilberporosimetrie) von 1 ml/g bis 0,01 ml/g vorzugsweise 0,8 ml/g bis 0,1 ml/g besonders bevorzugt von 0,4 ml/g bis 0,1 ml/g hat und Poren mit einem Porendurchmesser von 1 bis 10  $\mu\text{m}$ , vorzugsweise 3 bis 6  $\mu\text{m}$  besitzt, die bis 1000°C sinterstabil sind, oder Poren mit einer bimodalen Porendurchmesserverteilung hat, wobei ein Maximum der Porendurchmesser im Bereich von 0,01 bis 0,05  $\mu\text{m}$ , vorzugsweise 0,018 bis 0,0022  $\mu\text{m}$ , liegt und ein zweites Maximum der Porendurchmesser im Bereich von 1 bis 5  $\mu\text{m}$ , vorzugsweise 1,8 bis 2,2  $\mu\text{m}$ , liegt.

15. 11. 100% amorpher, transparenter, gasundurchlässiger gesinterter Kieselglasformkörper mit einer Dichte von mindestens 2,15 g/cm<sup>3</sup>, vorzugsweise 2,2 g/cm<sup>3</sup>.

20. 12. Kieselglasformkörper gemäß Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass er keine Gaseinschlüsse und vorzugsweise eine OH-Gruppen-Konzentration von  $\leq 1$  ppm aufweist.

25. 13. Kieselglasformkörper gemäß Anspruch 11 oder 12, dadurch gekennzeichnet, dass er einen Fremdatomanteil, insbesondere an Metallen von  $\leq 300$  ppmw, bevorzugt  $\leq 100$  ppmw, besonders bevorzugt  $\leq 10$  ppmw und ganz besonders bevorzugt  $\leq 1$  ppmw aufweist.

30. 14. Verwendung eines Kieselglasformkörper gemäß einem der Ansprüche 11 bis 13 als Kieselglastiegel für das Ziehen eines Siliziumeinkristalles.

### **Zusammenfassung**

#### **Verfahren zur Herstellung eines Formkörpers aus Kieselglas**

5 Verfahren zur endmaß- und endkonturnahen Herstellung eines homogenen  $\text{SiO}_2$ -Formkörpers, dadurch gekennzeichnet, dass amorphe  $\text{SiO}_2$ -Partikel umfassend größere amorphe  $\text{SiO}_2$ -Partikel und kleinere amorphe  $\text{SiO}_2$ -Partikel aus einer wässrigen Dispersion an einer elektrisch nicht leitenden Membran, die in Form und Geometrie dem herzustellenden  $\text{SiO}_2$ -Formkörper entspricht,

10 elektrophoretisch abgeschieden werden, dadurch gekennzeichnet, dass die Membran eine mittlere Porengröße hat, die größer ist als die mittlere Partikelgröße der kleineren amorphen  $\text{SiO}_2$ -Partikel.

Fig 1:

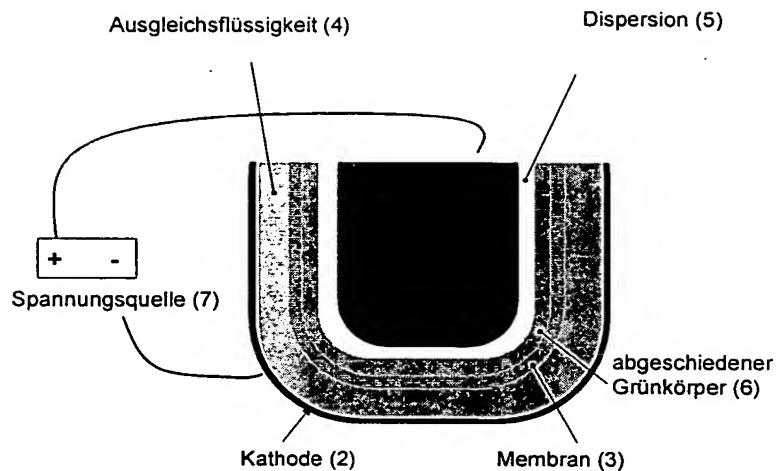


Fig. 2:

5

